

Requested Patent: DE2312328A1

Title: ;

Abstracted Patent: DE2312328 ;

Publication Date: 1974-10-10 ;

Inventor(s):

ARNOLD GUENTHER DIPL PHYS; LUIK WOLFF-DIETER; VOLLMER HANS-PETER  
DIPL ING ;

Applicant(s): LICENTIA GMBH ;

Application Number: DE19732312328 19730313 ;

Priority Number(s): DE19732312328 19730313 ;

IPC Classification: G03C1/72; G02B27/00; G02B5/18; G02B5/14 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

⑤

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

G 03 c, 1/72

G 02 b, 27/00

G 02 b, 5/18

G 02 b, 5/14

⑤2

Deutsche Kl.:

57 b, 1/72

42 h, 38

42 h, 20/01

42 h, 1/01

⑩

⑪

②1

②2

④3

# Offenlegungsschrift 2 312 328

Aktenzeichen: P 23 12 328.6

Anmeldetag: 13. März 1973

Offenlegungstag: 10. Oktober 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Änderung des Brechungsindexverlaufes in einer strahlungsempfindlichen Substanz

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH, 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Arnold, Günther, Dipl.-Phys.; Luik, Wolff-Dieter;  
Vollmer, Hans-Peter, Dipl.-Ing.; 7900 Ulm

DT 2312 328

Ulm (Donau), 9. März 1973  
PT-UL/Scha/wi - UL 71/108

"Verfahren zur Änderung des Brechungsindexver-  
laufes in einer strahlungsempfindlichen Substanz"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Änderung des Brechungsindexverlaufes in einer strahlungsempfindlichen Schicht mittels einer Strahlung.

Es ist bereits eine ganze Reihe von Substanzen bekannt, deren Brechungsindex durch Strahlungseinwirkung verändert werden kann. Hierzu gehören beispielsweise die photopolymerisierbaren Substanzen, also etwa Photolacke, bei denen es sich vorzugsweise um Monomere handelt, in denen durch Einwirkung einer Strahlung eine Vernetzung hervorgerufen wird. Die auf diese Weise erzielbaren Brechungsindexänderungen sind jedoch gering, weshalb die Anwendungsmöglichkeiten hierfür entsprechend begrenzt sind.

Weiterhin ist es bekannt, Brechungsindexänderungen durch Eindiffundieren von Substanzen mit höherem Brechungsindex in ein Trägermaterial mit geringerem Brechungsindex oder umgekehrt zu erzeugen. Die Abgrenzung der zu dotierenden Bereiche von den übrigen Bereichen muß aber bekanntlich mit Hilfe von Diffusionsmasken erfolgen, die eine ausreichend genaue Strukturierung des gewünschten Brechungsindexverlaufes nur bedingt zulassen.

Eine bessere Auflösung läßt sich mit Hilfe der Ionentransplantation erzielen, jedoch ist dieses Verfahren im Hinblick auf die Investitionskosten bis heute noch nicht für eine wirtschaftliche Massenfertigung geeignet.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Änderung des Brechungsindexverlaufes in einer strahlungsempfindlichen Substanz mittels einer Strahlung anzugeben, welches eine äußerst genaue Strukturierung erlaubt und gleichzeitig im Hinblick auf eine wirtschaftliche Massenfertigung den bisherigen Verfahren überlegen ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

eine zumindest aus einer photolytisch spaltbaren Verbindung bestehende strahlungsempfindliche Substanz verwendet wird und daß die strahlungsempfindliche Substanz einer Strahlung ausgesetzt wird, deren Energie zumindest der zur Aufspaltung der photolytisch spaltbaren Verbindung erforderlichen Energie entspricht.

Der allgemeine Erfindungsgedanke läßt sich zweckmäßig anhand nachfolgender Überlegung besser verdeutlichen.

Geht man beispielsweise von Polymerschichten aus, in denen neben dem Polymer noch eine weitere feste Substanz enthalten ist, so wird im allgemeinen je nach Charakter und Menge der zugesetzten Substanz der Brechungsindex dieser Schicht anders sein als der Brechungsindex der Polymerschicht ohne Zusatz. Wird die zugesetzte Substanz unter Einwirkung von Strahlung, welche beispielsweise räumlich oder während eines Abtastvorgangs zeitlich moduliert sein kann, abgebaut, so wird an den von der Strahlung getroffenen Stellen der Schicht der Brechungsindex wieder dem der reinen Schicht angenähert. In der Schicht entsteht ein der absorbierten Strahlungsmenge entsprechendes Brechungsindexmuster.

Als Zusatzsubstanzen haben sich insbesondere organische halogenhaltige Verbindungen bewährt, die unter dem Einfluß von Strahlung abgebaut werden. Bevorzugte Beispiele hierfür sind unter anderem Tribromäthanol, Tetrabrommethan, Tetrabromkohlenstoff, Bromtriphenylmethan, Pentachlorphenol, Pentabromphenol, Trichloracetaldehydmonoäthylacetal, 1,1,1-Trichloro-2-(2,2,2-trichloro-1-hydroxyäthoxy) -2-methylpropan, 1,2-Dichloraceton, Tetrabrombutanol und Tetrabromphenylpropan.

Als Bindemittel sind vorzugsweise transparente Polymere geeignet, wie sie etwa aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen sind:

- a) Polyäthylenglykole mit höherem Molekulargewicht
- b) Polyvinylester und deren Mischpolymerisate, z. B.  
Polyvinylacetat und/oder Polyvinylacetat-acrylat
- c) Polyvinylchlorid und dessen Mischpolymerisate, z. B.  
Polyvinylchlorid und/oder Polyvinylchlorid-acetat

- d) Polyvinylidenchlorid und dessen Mischpolymerisate z. B.  
Polyvinylidenchlorid und/oder Polyvinylidenchlorid/  
Acrylnitril bzw. Polyvinylidenchlorid/Vinylacetat bzw.  
Polyvinylidenchlorid/Vinylidenchlorid (Saran)
- e) Polystyrol
- f) Zelluloseester und deren Mischpolymerisate z. B.  
Zelluloseazetatbutyral und/oder Zellulosesuccinat
- g) Polymethacrylat
- h) Additionspolymerisierbare Verbindungen wie z. B.  
Pentacrythroltetramethacrylat, 1,2,4-Butantriol-tri-  
methacrylat, 1,3-Propandiol-diacrylat, Glycerin-tria-  
crylat oder die Bisacrylate und Bismethacrylate von  
Polyäthylen-glycolen
- i) Stickstoffhaltige Verbindungen mit äthylenischen ungesät-  
tigten Gruppen wie z. B. Diäthylen-tris-methacrylamid,  
Methylen-bis-methacrylamid, N-Vinyl carbazol, Methylen-  
bis-acrylamid, N,N-Bis(β-methacryloxyäthyl) acrylamid,  
Äthylenglykol-bis- [ N-vinyl-carbaminsäureester ]
- j) Polyvinylacetale wie z. B. Polyvinylbutyral oder Poly-  
vinylformal oder Mischpolymerisate aus Vinylacetalen  
wie z. B. Vinylacetal/Chloracetal

Bei der zu verwendenden Strahlung kann es sich um Korpuskularstrahlen, beispielsweise Elektronenstrahlen, handeln oder auch um elektromagnetische Strahlen, deren Wellenlänge im ultravioletten, sichtbaren oder infraroten Spektralbereich liegen kann. Die Strahlung sollte jedoch im Hinblick auf einen guten Wirkungsgrad zum überwiegenden Teil von der zu zersetzenden Substanz aufgenommen werden. Das kann bei elektromagnetischer Strahlung dadurch geschehen, daß man in eine Absorptionsbande der zu zersetzenden Substanz selbst einstrahlt oder indem man die Schicht durch Zugabe von Sensibilisatoren für die eingestrahlteten Wellenlängen sensibilisiert. Als Sensibilisatoren können z. B. Verwendung finden: Diphenylamin, Benzophenon.

Die Schichten können durch bekannte Verfahren hergestellt werden, wie z. B. durch Lösen des Polymeren und der Zusatzsubstanz, Aufgießen der Lösung auf einen Träger und anschließendes Trocknen oder durch Aufgießen der Lösung und Abschleudern oder durch gemeinsames Schmelzen des Polymeren und der Zusatzsubstanz und Aufgießen der Schmelze auf einen Träger. Als Träger kommen Glas, Metall, polymere Schichten, Folien oder andere Trägermaterialien in Frage. Außerdem können die Schichten auch selbsttragend sein.



2312328

Als gut geeignet haben sich Schichten aus Polymethylmethacrylat mit Tribromäthanol als Zusatz erwiesen. Der Anteil des Tribromäthanol sollte zwischen 200 und 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 60 und 20 Gewichtsprozent, bezogen auf den Anteil an Polymethylmethacrylat, liegen. Die Schicht sollte zwischen 0,5 und 20  $\mu$ , vorzugsweise zwischen 1 und 10  $\mu$ , dick sein.

Für die Bestrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich besonders geeignet, deren Wellenlänge zwischen 200 und 350 nm, vorzugsweise zwischen 250 und 300 nm, liegt.

Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel für eine Aufzeichnungsschicht läßt sich auf folgende Weise herstellen:

5,6 g Tribromäthanol werden in Chloroform und 10 g Polymethylmethacrylat in Essigester gelöst. Die Lösungen werden im Verhältnis 3 : 1 gemischt und dann auf Glasträger aufgetragen. Nach Trocknung an Luft erhält man eine Schichtdicke von etwa 10  $\mu$ . Durch Bestrahlung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner lassen sich in einer solchen Schicht, beispielsweise durch eine entsprechende Maske, Phasengitter erzeugen, ohne daß eine zur Stabilisierung der Aufzeichnung

dienende Nachbehandlung der Schicht erforderlich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Brechungsindexmustern hoher Auflösung. Solche Brechungsindexmuster stellen Phasenstrukturen dar, welche beispielsweise mit Hilfe eines Phasenkontrastverfahrens in entsprechende Amplitudenstrukturen umgesetzt und damit ausgelesen werden können. Anwendungsmöglichkeiten hierfür bietet unter anderem die optische Datenspeicherung, da die vorstehend aufgeführten Schichten eine hohe Packungsdichte bei der Aufzeichnung von Informationen zulassen. Aus demselben Grunde bietet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Erzeugung von Phasengittern oder Phasenhologrammen an. Schließlich ist hiermit auch ein Weg zur wirtschaftlichen Herstellung optischer Bauelemente aufgezeigt, wie beispielsweise lichtleitender Strukturen, also etwa Lichtleitfasern, Anpassungsglieder (Taper) oder auch ganzer integrierter optischer Schaltungen, welche beispielsweise mit Hilfe der Photomaskentechnik unmittelbar in der Filmschicht erzeugt werden können.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Änderung des Brechungsindexverlaufes in einer strahlungsempfindlichen Substanz mittels einer Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß eine zumindest aus einer photolytisch spaltbaren Verbindung bestehende strahlungsempfindliche Substanz verwendet wird und daß die strahlungsempfindliche Substanz einer Strahlung ausgesetzt wird, deren Energie zumindest der zur Aufspaltung der photolytisch spaltbaren Verbindung erforderlichen Energie entspricht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlung zeitlich und/oder räumlich derart moduliert wird, daß die strahlungsempfindliche Substanz einer vom Ort der auftreffenden Strahlung abhängigen Strahlungsmenge ausgesetzt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Substanz einer elektromagnetischen oder einer Korpuskularstrahlung ausgesetzt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch die Verwendung einer organischen halogenhaltigen Substanz als photolytisch spaltbare Verbindung.

5. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch die Verwendung von Tribromäthanol als photolytisch spaltbare Verbindung.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die photolytisch spaltbare Verbindung in einem Bindemittel eingebettet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel ein Polymer, vorzugsweise Polymethylmethacrylat, verwendet wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine strahlungsempfindliche Substanz verwendet wird, welche einen Anteil an organischer halogenhaltiger Substanz zwischen 200 und 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 60 und 20 Gewichtsprozent, bezogen auf den Anteil an Bindemittel, enthält.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Substanz durch eine dünne Filmschicht gebildet wird, welche gegebenenfalls auf einem transparenten Träger aufgebracht ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Filmschicht verwendet wird, deren Schichtdicke zwischen 0,5 und 20  $\mu$ , vorzugsweise zwischen 1 und 10  $\mu$ , liegt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der photolytisch spaltbaren Substanz ein Sensibilisator zugesetzt wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Brechungsindex-änderung zur Datenspeicherung und -aufzeichnung verwendet wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der strahlungsempfindlichen Substanz eine Phasenstruktur, vorzugsweise ein Phasengitter oder ein Phasenhologramm, erzeugt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der strahlungsempfindlichen Substanz ein optisches Bauelement, vorzugsweise eine Lichtleitfaser oder eine integrierte optische Schaltung, erzeugt wird.

409841/0982

BEST AVAILABLE COPY